

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All ☐ Clear Selections    Format Free

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010985127

WPI Acc No: 1996-482076/199648

XRAM Acc No: C96-150646

Face pack compsn. for removing dirt from skin pores -  
contains block copolymer of PVA-type polymer and ionic gp.-contg. film  
forming polymer and is easily removed from the skin without causing pain

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
	A		JP 9555843	A	19950315	199648 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9555843 A 19950315

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8245340	A		8	A61K-007/00	

Abstract (Basic): JP 8245340 A

The compsn. contains a block copolymer of a PVA polymer- and ionic  
gp.-contg. polymer as film forming agent.

USE - The face pack removes dirt from the skins pores.

ADVANTAGE - The face pack gives no pain when formed thin pack film  
is peeled off from skin surface and the removal of pack can be achieved  
easily and uniformly because it is peelable as one continuous film.

Dwg. 0/0

Title Terms: FACE; PACK; COMPOSITION: REMOVE; DIRT: SKIN: PORE; CONTAIN;  
BLOCK; COPOLYMER; PVA; TYPE: POLYMER; ION; GROUP: CONTAIN: FILM: FORMING;  
POLYMER; EASY; REMOVE; SKIN; CAUSE: PAIN

Derwent Class: A14; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/00

File Segment: GPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2004 Thomson Derwent. All rights reserved.

☒ Select All ☐ Clear Selections    Format Free

© 2004 Dialog, a Thomson business

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] The charge of pack makeup characterized by containing the block copolymer of a polyvinyl alcohol system polymer and the polymer which has an ionicity radical as a coat formation agent.

[Claim 2] The charge of pack makeup according to claim 1 which is the block copolymer obtained when the block copolymer of a polyvinyl alcohol system polymer and the polymer which has an ionicity radical carries out the radical polymerization of the polymerization nature partial saturation monomer which has an ionicity radical under existence of the polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end.

[Claim 3] The charge of pack makeup according to claim 1 or 2 whose ionicity radicals of the polymer which has an ionicity radical are one sort or two sorts or more of radicals chosen from a carboxyl group, a sulfone radical, a sulfate radical, a phosphoric ester radical, the amino group, and the 4th ammonium salt radical.

[Claim 4] The polymer with which the block copolymerization ratio of a polyvinyl alcohol system polymer and the polymer which has an ionicity radical has a polyvinyl alcohol system polymer / ionicity radical = the charge of pack makeup given in any 1 term of claims 1-3 which are 5 / 5 - 9/1 (weight ratio).

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Industrial Application]** Without giving a pain still more detailed in the skin about the charge of pack makeup at the time of exfoliation, this invention can exfoliate as film of one sheet easily in homogeneity, and relates to the charge of pack makeup excellent in the removal ability of the dirt (sebum) further got blocked in pore.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Although a high order is occupied by trouble to the female skin, \*\*\*\*\* of pore is mentioned as one. The place which originates in the sebum formed in pore as this cause is large. Sebum contains protein and the dirt other than sebum, pore is conspicuous, and it does not come to accept leaving this, but it causes the trouble of the various skins. Therefore, it is desirable on cosmetics and the health of the skin to remove sebum.

**[0003]** Usually, in the charge of washing its face and makeup dropping, sebum is fully unremovable. [ which are used ] Therefore, the paste containing a coat formation agent was applied to the skin, and the attempt to which the PIRU off type pack agent which exfoliates a coat is applied as a sebum removal pack agent has been made after desiccation. However, for a PIRU off type pack agent, all the things by which current marketing is carried out also including what is called a sebum removal pack are partial saponification mold polyvinyl alcohol (PVA) as a main coat formation agent. It uses. Although PVA is very excellent in the reinforcement of a coat, or the field of safety, since it is a nonionic polymer, the sebum removal ability the engine performance is not enough for dirt removal of pore which can be hard to take, and it can be satisfied with it of ability is not obtained.

**[0004]** On the other hand, as a sebum remover which removes sebum effectively, having the engine performance in which the high molecular compound which has an ionicity radical was very excellent is known (JP,5-97627,A). However, since each ionicity polymer is less than PVA in respect of the toughness of a coat, when these are made into the main basis of a pack, it needs remarkable skill for exfoliating from the skin as uniform one-sheet film. In addition, these ionicity polymers have bad compatibility with the polymer which forms tough coats including PVA or a pullulan, and cannot desire an improvement of the coat physical properties by concomitant use with other polymers. Therefore, the purpose of this invention can exfoliate as film of one sheet easily in homogeneity, and is to offer the charge of pack makeup excellent in the removal ability of the dirt (sebum) further got blocked in pore.

**[0005]**

**[Means for Solving the Problem]** this invention persons came to complete a header and this invention for the technical problem like the above being solvable as a coat formation agent wholeheartedly by using the block copolymer of a polyvinyl alcohol system polymer and the polymer which has an ionicity radical as a result of research. That is, the charge of pack makeup characterized by this invention containing the block copolymer of a polyvinyl alcohol system polymer and the polymer which has an ionicity radical as a coat formation agent is offered.

**[0006]** The block copolymer used as a coat formation agent of the charge of pack makeup of this invention is obtained by carrying out the radical polymerization of the polymerization

nature partial saturation monomer which has an ionicity radical under existence of the polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end.

[0007] The polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end used for this invention is obtained by saponifying the polyvinyl ester system polymer which carried out the polymerization of the vinyl monomer which makes a vinyl ester monomer a subject, and obtained it under existence of thiolic acid with a conventional method. As thiolic acid used here, the organic thiolic acid which has -COSH radicals, such as a thiol acetic acid, a thiol propionic acid, thiol butanoic acid, and a thiol valeric acid, for example is mentioned, and especially a thiol acetic acid is desirable. Moreover, although it can be used, for example, formic-acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, lauric-acid vinyl, stearin acid vinyl, etc. will be mentioned if it is vinyl ester in which a radical polymerization is possible as a vinyl ester monomer, especially, polymerization nature is the best and vinyl acetate is desirable. Moreover, the monomer in which these vinyl ester and copolymerization are possible can be made to be able to live together, and it can also copolymerize. As these monomers, they are ethylene, a propylene, an isobutylene, an acrylic acid, methacrylic acids, these salts or these alkyl ester, an itaconic acid, acrylonitrile, a methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, and TORIMECHIRU, for example. -(3-acrylamide-3-dimethyl propyl)- Ammoniumchloride, ethyl-vinyl-ether, butyl vinyl ether, N-vinyl-pyrrolidone, vinyl chloride, vinyl bromide, and vinyl fluoride, a vinylidene chloride, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, etc. are used.

[0008] The polymerization of the vinyl monomer which makes a vinyl ester monomer a subject under existence of thiolic acid can be performed under existence of a radical polymerization initiator by any approaches, such as a bulk-polymerization method, a solution polymerization method, a pearl polymerization method, and an emulsion-polymerization method, and well-known radical polymerization initiators, such as 2 and 2'-azobisisobutyronitril, a benzoyl peroxide, and peroxidation carbonate. can be used for it as a radical polymerization initiator. Although polymerization temperature can adopt suitable temperature according to the class of initiator to be used, it is usually the range of 30-90 degrees C. After carrying out a predetermined time polymerization, the polyvinyl ester system polymer which has a thiolic acid ester group at the end is obtained by removing the vinyl ester of a non-polymerization.

[0009] Thus, although the obtained polyvinyl ester system polymer saponifies with a conventional method, it usually uses a copolymer as alcoholic solutions, such as a methanol, and saponifies using alkaline catalysts, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide. The polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end by such saponification reaction is obtained.

[0010] Moreover, the commercial item marketed from Kuraray Co., Ltd. can also be used as a polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end. polymerization degree of the polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end used by this invention 3500 or less [ 200 or more ] are desirable -- 2000 or less [ 500 or more ] are still more desirable. Moreover, although whenever [ saponification ] changes also with classes of other denaturation radicals and it is not decided uniquely, a polyvinyl alcohol component is usually more than 50 mol %, and more than 70 mol % is desirable from a water-soluble point.

[0011] Although the block copolymer used as a coat formation agent of this invention is obtained by carrying out the radical polymerization of the polymerization nature partial saturation monomer which has an ionicity radical under existence of the polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end The polymerization nature partial saturation monomer which has one sort or two sorts or more of radicals chosen from a carboxyl group, a sulfone radical, a sulfate radical, a phosphoric ester radical, the amino group, and the 4th ammonium salt radical as a polymerization nature partial saturation monomer which has the ionicity radical used here is used preferably. Specifically An acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, Unsaturated carboxylic acid, those anhydrides, or salts, such as a maleic acid, a fumaric acid, a citraconic acid, and a 2-methacryloyloxy methyl succinic acid; A styrene sulfonic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, 3-sulfopropyl (meta) acrylic ester, The sulfuric monoesters and those

salts of the salt; 2-hydroxyethyl (meta) acrylic acid which are partial saturation sulfonic acids, such as screw-(3-sulfopropyl)-itaconic-acid ester, or them; Vinyl phosphonic acid, Vinyl phosphate, screw (meta-acryloxyethyl) phosphate, Diphenyl-2-AKURIRO yloxy ethyl phosphate, diphenyl-2-METAKURIRO yloxy ethyl phosphate, Dibutyl-2-AKURIRO yloxy ethyl phosphate, dibutyl-2-METAKURIRO yloxy ethyl phosphate, Partial saturation phosphoric ester, such as dioctyl-2-(meta) AKURIRO yloxy ethyl phosphate; Dimethylamino ethyl acrylate, Dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminopropyl acrylamide, The acrylic ester or (meta) the acrylic-acid amides which has amino groups, such as dimethylaminopropyl methacrylamide, (meta); Dimethylamino styrene, The styrene which has dialkylamino radicals, such as dimethylamino methyl styrene; 4-vinylpyridine, The compound which has vinylpyridine [ , such as 2-vinylpyridine, ]; or these amino groups Alkyl halide, the well-known fourth class-ized agents, such as halogenation benzyl, alkyl, an aryl sulfonic acid, or phosphoric-acid dialkyl, — using — class[ the / fourth ]-izing — the bottom — thing; N-(3-sulfopropyl)-N-methacryloyloxy-ethyl-N and N-dimethylammonium betaine — N-(3-sulfopropyl)-N-acryloyloxyethyl-N and N-dimethylammonium betaine, N-carboxymethyl-N-methacryloyloxyethyl-N and N-dimethylammonium betaine, N-carboxymethyl-N-acryloyloxyethyl-N and N-dimethylammonium betaine, N-(3-sulfopropyl)-N-methacryloyl amide propyl-N and N-dimethylammonium betaine, N-(3-sulfopropyl)-N-acryloyl amide propyl-N and N-dimethylammonium betaine, N-(3-carboxyl methyl)-N-methacryloyl amide propyl-N and N-dimethylammonium betaine, N-(3-carboxyl methyl)-N-acryloyl amide propyl-N, and N-dimethylammonium betaine etc. is mentioned. In the polymerization nature partial saturation monomer which has these ionicity radicals, especially partial saturation sulfonic acids or those salts, such as acrylic ester which has the 4th ammonium salt radicals, such as acryloyloxyethyl (meta) trimethylammonium chloride and acrylamidepropyl trimethylammoniumchloride (meta), (meta) or (meta) acrylic-acid amides, and styrene sulfonic-acid sodium, are desirable.

[0012] As an approach of carrying out the radical polymerization of the polymerization nature partial saturation monomer which has an ionicity radical in this invention under existence of the polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end, and obtaining a block copolymer, although a well-known approach, for example, bulk polymerization, solution polymerization, pearl polymerization, an emulsion polymerization, etc. are adopted and being got, it is usually desirable to perform a polymerization in the solvent which may dissolve the polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only in an end, for example, the solvent which makes water and dimethyl sulfoxide a subject. Moreover, as a polymerization process, any of a batch process, a half-batch process, and a continuous magnetization method are sufficient. Although the radical polymerization for obtaining the block copolymer of this invention can be performed using usual radical polymerization initiator, 2 [ for example, ], and 2'-azobisisobutyronitril, a benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, diisopropyl peroxidation carbonate, potassium persulfate, ammonium persulfate, etc., the redox initiation system by oxidizers, such as a sulfhydryl group of the end of a polyvinyl alcohol system polymer, a potassium bromate, potassium persulfate, ammonium persulfate, and a hydrogen peroxide, is also possible. In order to obtain the target block copolymer efficiently especially also in this, the redox initiation system by the sulfhydryl group and the oxidizer is desirable.

[0013] In this invention, in case the radical polymerization of the polymerization nature partial saturation monomer which has an ionicity radical under existence of the polyvinyl alcohol system polymer which has a sulfhydryl group only at the end is carried out, it is desirable that a polymerization system is acidity. The rate at which a sulfhydryl group sets under basicity, and adds and disappears in ion to the double bond of a monomer is large, and it is for polymerization effectiveness to fall remarkably, and if this is the polymerization of a drainage system, it is desirable [ this ] to carry out all polymerization actuation by four or less pH. The block copolymer obtained by the above polymerization reactions can acquire more the block object which removes low-molecular impurities, such as an unreacted monomer, and the polymer which consists only of a polymerization nature partial saturation monomer generated

slightly, and is made into the purpose by the high grade by refining reprecipitation, an ultrafiltration, etc. using a suitable solvent, although it is also possible to use reaction mixture for the target application as it is.

[0014] The polymer with which the block copolymerization ratio of the polyvinyl alcohol system polymer in the block copolymer of this invention and the polymer which has an ionicity radical has a polyvinyl alcohol system polymer / ionicity radical = the range of 5 / 5 - 9 / 1 (weight ratio) is desirable. If detachability worsens that this weight ratio is less than 5 / 5 and it becomes large from 9 / 1, sebum removal ability will fall. The weight average molecular weight of the block copolymer used as a coat formation agent in this invention is 50,000 or more preferably 20,000 or more, in order to acquire coat physical properties sufficient as a pack agent, and it is 100,000 still more preferably. It is above.

[0015] The loadings of the block copolymer in the charge of pack makeup of this invention have 10 - 60 desirable % of the weight. When it becomes difficult to obtain the thickness of only the coat which gives reinforcement practically required for less than 10% of the weight of a case and it exceeds 60 % of the weight, the viscosity of the charge of pack makeup becomes high, and spreading nature falls.

[0016] Into the charge of pack makeup of this invention, the oils used for the conventional charge of pack makeup in addition to the above-mentioned coat formation agent, a moisturizer, a water soluble polymer, the Nonion nature activator, a pigment, antiseptics, a germicide, a coloring material, perfume, an organic solvent (ethanol), a drug effect agent, etc. can be suitably blended in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0017] As oils blended with the charge of pack makeup of this invention, ester oil, such as high-class fatty alcohol, such as higher fatty acids, such as hydrocarbon oils, such as animal and vegetable oils, such as olive oil, palm oil, and palm oil, a liquid paraffin, and squalane, oleic acid, and isostearic acid, oleyl alcohol, and isostearyl alcohol, an isostearyl millimeter state, and cetyl OKUTANETO, silicon oil, etc. are desirable, for example. As loadings of the oils in the charge of pack makeup of this invention, 1 - 30 % of the weight is desirable. If the amount of oils becomes less than 1 % of the weight, the adhesion (adhesive strength) of a polymer coat and the skin will not fall, but it is easy to fracture a coat at the time of exfoliation, and a strong pain is sensed. Moreover, if it increases more than 30 % of the weight, emulsion stability will worsen and separation will arise.

[0018]

[Effect of the Invention] Without giving a pain in the skin at the time of exfoliation, the charge of pack makeup of this invention can exfoliate as film of one sheet easily in homogeneity, is excellent in the removal ability of the dirt (sebum) further got blocked in pore, and further excellent also in preservation stability.

[0019]

[Example] Next, although a synthetic example and an example are given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited to these examples. The section in an example and % are weight criteria unless it mentions specially. In addition, the analysis value of a sulfhydryl group content is shown in Table 1 the polymerization degree of polyvinyl alcohol system polymer PVA-1 to PVA-4 (commercial item by Kuraray Co., Ltd.) used in the synthetic example and the example, and whenever [ saponification ]. PVA-1, it reaches and 2 is the cation denaturation [ according / PVA-4 / to copolymerization of methacrylamide propyl trimethylammonium chloride ] PVA (whenever [ denaturation ] = 2.5-mol%) according [ the end SH-full saponification mold PVA which has a sulfhydryl group at the piece end, and PVA-3 ] to the partial saponification mold PVA.

[0020]

[Table 1]

ポリビニルアルコール 系重合体	重合度	鹸化度 (%)	メルカプト基 含有量 (当量/g)
PVA-1	1500	98.2	$1.51 \times 10^{-5}$
PVA-2	500	98.0	$4.46 \times 10^{-4}$
PVA-3	1700	87.0	0
PVA-4	1700	98.0	0

[0021] 10% of polyvinyl alcohol (PVA-1) water solution (100 sections) was taught to the glass polymerization container equipped with synthetic example 1 reflux condenser, a thermometer, a stirring aerofoil, and nitrogen entrainment opening, and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. After 0.5-N sulfuric acid adjusted pH to 2, methacryloiloxy-ethyl trimethylammonium chloride (80 sections) and ammonium persulfate (one section) were added stirring by 300rpm, the temperature up was carried out to 50 degrees C, and the polymerization was performed for 8 hours. It is a methanol (2000 sections) after polymerization termination and about reaction mixture. The block copolymer was obtained by a methanol's (2000 sections') washing further the settlings which trickled gradually and were obtained twice, carrying out reduced pressure drying at 60 degrees C, and removing a methanol. the weight average molecular weight of the obtained copolymer — 110,000 it was .

[0022] 10% of polyvinyl alcohol (PVA-1) water solution (100 sections) was taught to the glass polymerization container equipped with synthetic example 2 reflux condenser, a thermometer, a stirring aerofoil, and nitrogen entrainment opening, and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. After 0.5-N sulfuric acid adjusted pH to 2, methacryloiloxy-ethyl trimethylammonium chloride (50 sections) and ammonium persulfate (one section) were added stirring by 300rpm, the temperature up was carried out to 50 degrees C, and the polymerization was performed for 8 hours. The block copolymer was obtained after polymerization termination by a methanol's (2000 sections') washing further twice the settlings which trickled reaction mixture into the methanol (2000 sections) gradually, and were obtained, carrying out reduced pressure drying at 60 degrees C, and removing a methanol. The weight average molecular weight of the obtained copolymer was 96,000.

[0023] 10% of polyvinyl alcohol (PVA-1) water solution (100 sections) was taught to the glass polymerization container equipped with synthetic example 3 reflux condenser, a thermometer, a stirring aerofoil, and nitrogen entrainment opening, and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. After 0.5-N sulfuric acid adjusted pH to 2, methacryloiloxy-ethyl trimethylammonium chloride (20 sections) and ammonium persulfate (one section) were added stirring by 300rpm, the temperature up was carried out to 50 degrees C, and the polymerization was performed for 8 hours. It is a methanol (2000 sections) after polymerization termination and about reaction mixture. About the settlings which trickled gradually and were obtained, it is a methanol (2000 sections) further. It washed twice and the block copolymer was obtained by carrying out reduced pressure drying at 60 degrees C, and removing a methanol. The weight average molecular weight of the obtained copolymer was 78,000.

[0024] It is 10% of polyvinyl alcohol (PVA-2) water solution (100 sections) to the glass polymerization container equipped with synthetic example 4 reflux condenser, a thermometer, a stirring aerofoil, and nitrogen entrainment opening. It taught and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. After 0.5-N sulfuric acid adjusted pH to 2, methacryloiloxy-ethyl trimethylammonium chloride (80 sections) and ammonium persulfate (one section) were added stirring by 300rpm, the temperature up was carried out to 50 degrees C, and the polymerization was performed for 8 hours. The block copolymer was obtained after polymerization termination by a methanol's (2000 sections') washing further twice the settlings which trickled reaction mixture into the methanol (2000 sections) gradually, and were obtained, carrying out reduced pressure drying at 60 degrees C, and removing a methanol. The weight average molecular weight of the obtained copolymer was 38,000.

[0025] It is 10% of polyvinyl alcohol (PVA-1) water solution (100 sections) to the glass polymerization container equipped with synthetic example 5 reflux condenser, a thermometer, a stirring aerofoil, and nitrogen entrainment opening. It taught and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. After 0.5-N sulfuric acid adjusted pH to 2, styrene sulfonic-acid sodium (80 sections) and ammonium persulfate (one section) were added stirring by 300rpm, the temperature up was carried out to 50 degrees C, and the polymerization was performed for 8 hours. It is a methanol (2000 sections) after polymerization termination and about reaction mixture. Methanol which contains 20 more% of water for the settlings which trickled gradually and were obtained (2000 sections) It washed twice and the block copolymer was obtained by carrying out reduced pressure drying at 60 degrees C, and removing a methanol. the weight average molecular weight of the obtained copolymer — 112,000 it was .

[0026] 10% of polyvinyl alcohol (PVA-1) water solution (100 sections) was taught to the glass polymerization container equipped with synthetic example 6 reflux condenser, a thermometer, a stirring aerofoil, and nitrogen entrainment opening, and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. After 0.5-N sulfuric acid adjusted pH to 2, methacrylamide propyl trimethylammonium chloride (80 sections) and ammonium persulfate (one section) were added stirring by 300rpm, the temperature up was carried out to 50 degrees C, and the polymerization was performed for 8 hours. It is a methanol (2000 sections) after polymerization termination and about reaction mixture. About the settlings which trickled gradually and were obtained, it is a methanol (2000 sections) further. It washed twice and the block copolymer was obtained by carrying out reduced pressure drying at 60 degrees C, and removing a methanol. the weight average molecular weight of the obtained copolymer — 108,000 it was .

[0027] They are ion exchange water (100 sections) and methacryloiloxy-ethyl trimethylammonium chloride (40 sections) to the glass polymerization container equipped with the example reflux condenser of comparison composition, a thermometer, a stirring aerofoil, and nitrogen entrainment opening. It taught and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. It is 2 and 2-azobis (2-amino propane) dihydrochloride (V-50) (0.2 sections), stirring by 200rpm. In addition, the temperature up was carried out to 70 degrees C, and the polymerization was performed for 8 hours. The polymer was obtained after polymerization termination by washing further twice the settlings which trickled reaction mixture into isopropanol (1000 sections) gradually, and were obtained by isopropanol (1000 sections), carrying out reduced pressure drying at 60 degrees C, and removing isopropanol. the weight average molecular weight of the obtained copolymer — 153,000 it was .

[0028] The ionicity monomer kind, the PVA kind, and PVA content of the polymer obtained in the synthetic examples 1-6 and the example of comparison composition were collectively shown in Table 2.

[0029]

[Table 2]

合成例 No.	イオン性モノマー種	PVA種	PVA 含有率 (%)
1	メタクリロイルオキシエチル トリメチルアンモニウムクロライド	PVA-1	59.8
2	"	"	88.6
3	"	"	85.0
4	"	PVA-2	57.4
5	スチレンスルホン酸ナトリウム	PVA-1	58.8
6	メタクリルアミドプロピル トリメチルアンモニウムクロライド	"	61.0
比較 合成例	メタクリロイルオキシエチル トリメチルアンモニウムクロライド	—	0



[0030] The PIRU off type pack agent which has the presentation shown in one to examples 1-6 and example of comparison 4 table 3 was prepared by the process shown below, and the following approach estimated the engine performance (preservation stability, detachability (film reinforcement), painfulness at the time of exfoliation, sebum removal ability). A result is shown in Table 4.

<Process> component (2) The component (13) which heated at 80 degrees C, stirring - (12), and was beforehand heated at 80 degrees C is added gradually. It is a component (1) to the solution. Gradually, in addition, it was made to dissolve completely, it cooled to the room temperature, and the pack agent was obtained.

[0031] The <evaluation approach> and the preservation stability of 40 degrees C estimated the condition after six-month preservation on the following criteria.

O : — O: in which neither separation nor muddiness occurs — \*\*: in which muddiness is accepted a little — x: in which muddiness is accepted considerably — I had the special panelist of five the painfulness and sebum removal ability at the time of - detachability and exfoliation separated completely apply a pack agent to a forearm flexor, and the following criteria estimated the ease of the ability to take of detachability, the painfulness at the time of exfoliation, and the dirt (sebum) of pore.

detachability O: — O: which can be removed finely — \*\*:remainder which can be removed on considerably satisfying level — it cannot remove finely or — removing — long duration need x: — painfulness O: at the time of the exfoliation which cannot be removed finely — O: which is not painful — \*\*: which is not almost painful — a little painful x: — although \*\*:sebum which can be taken on the level which O:sebum which can take quite painful sebum removal ability O:sebum well can satisfy considerably can take a few, x:sebum which is not enough can hardly be taken [0032]

[Table 3]

実 施 例						比 較 例			
1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	PVA-4	PVA-3 + 比較合成例	PVA-3	比較合成例
12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	8.0/4.0	12.0	12.0
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9

(1) 皮膚形成類 (基材ポリマー)	バ ャ ク 類 組 成 (%)											
	(2) ポリオキシエチレン(30)メチルグルコシド	(3) モノステアリン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン	(4) カルボキシンメチルセルロース	(5) モノステアリン酸ソルビタン	(6) ポリエーテル酸性シリコーン	(7) グリセリン	(8) 流動パラフィン	(9) スクワラン	(10) カルボキシメチルキチン	(11) 95%エタノール	(12) メチルパラベン	(13) 精製水

[0033]

[Table 4]

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
刺激性(腫瘍度)	◎	◎	◎	○	◎	○	×	—	◎	△
剥離時の痛み	○	○	○	○	○	○	○	—	○	△
角栓除去能	◎	○	○	◎	○	◎	△	—	×	◎

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245340

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 9 月 24 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	U J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-55843	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成 7 年 (1996) 3 月 15 日	(72) 発明者	網川 敏 和歌山県和歌山市西浜1130 花王星和寮 317
		(72) 発明者	渡部 和代 和歌山県和歌山市砂山南1-3-9 レデ ィースマンション310
		(72) 発明者	澤田 道隆 和歌山県和歌山市善明寺727-120
		(74) 代理人	弁理士 古谷 肇 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 バック化粧品

(57) 【要約】

【目的】 皮膚からの剥離時に皮膚に痛みを感じさせることなく、均一に容易に一枚の膜として剥離でき、更に角栓除去能に優れたバック化粧料の提供。

【構成】 ポリビニルアルコール系重合体とイオン性基を有する重合体とのブロック共重合体を皮膜形成剤として含有することを特徴とするバック化粧料。

(2)

特開平 8-245340

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコール系重合体とイオン性基を有する重合体とのブロック共重合体を皮膜形成剤として含有することを特徴とするパック化粧品。

【請求項2】 ポリビニルアルコール系重合体とイオン性基を有する重合体とのブロック共重合体が、末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下にイオン性基を有する重合性不飽和単量体をラジカル重合することによって得られるブロック共重合体である請求項1記載のパック化粧品。

【請求項3】 イオン性基を有する重合体のイオン性基が、カルボキシル基、スルホン基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、アミノ基及び第4アンモニウム塩基から選ばれる1種又は2種以上の基である請求項1又は2記載のパック化粧品。

【請求項4】 ポリビニルアルコール系重合体とイオン性基を有する重合体とのブロック共重合比が、ポリビニルアルコール系重合体/イオン性基を有する重合体=5/5~9/1(重量比)である請求項1~3のいずれか一項に記載のパック化粧品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はパック化粧品に関し、更に詳しくは、剥離時に皮膚に痛みを感じさせることなく、均一に容易に一枚の膜として剥離でき、更に毛穴に詰まった汚れ(角栓)の除去能に優れたパック化粧品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 女性の肌の悩みで上位を占めるものの一つとして毛穴の目立ちが挙げられる。この原因としては、毛穴に形成される角栓に起因するところが大きい。角栓はタンパク質や油脂の他に汚れを含んでおり、これを放置することは、毛穴の目立ちのみならず、種々の肌のトラブルを引き起こす。従って、角栓を除去することは、美容上及び肌の健康上好ましいことである。

【0003】 通常用いられる洗顔料やメイク落としでは、角栓を十分に除去することができない。そのため、皮膜形成剤を含むペーストを皮膚に塗布し、乾燥後、皮膜を剥離するピールオフタイプのパック剤を、角栓除去パック剤として応用する試みがなされてきた。しかしながら、ピールオフタイプのパック剤は、角栓除去パックと呼ばれるものも含め現在市販されているもの全てが、主たる皮膜形成剤として部分けん化型ポリビニルアルコール(PVA)を用いている。PVAは皮膜の強度や安全性の面で非常に優れているものの、非イオン性のポリマーであるため、取れ難い毛穴の汚れ除去には性能が十分ではなく、満足できる角栓除去能が得られていない。

【0004】 一方、角栓を効果的に除去する角栓除去剤としては、イオン性基を有する高分子化合物が非常に優

2

れた性能を有することが知られている(特開平5-97627号公報)。しかし、イオン性ポリマーはいずれも皮膜の強靱さの点でPVAに及ばないため、これらパックの主基剤とした場合、均一な一枚膜として皮膚から剥離するにはかなりの熟練を必要とする。加えて、これらのイオン性ポリマーは、PVAやプルランをはじめとする強靱な皮膜を形成するポリマーとの相溶性が悪く、他のポリマーとの併用による皮膜物性の改善が望めない。従って、本発明の目的は、均一に容易に一枚の膜として剥離でき、更に毛穴に詰まった汚れ(角栓)の除去能に優れたパック化粧品を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究の結果、皮膜形成剤として、ポリビニルアルコール系重合体とイオン性基を有する重合体とのブロック共重合体を用いることにより、上記の如き課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、ポリビニルアルコール系重合体とイオン性基を有する重合体とのブロック共重合体を皮膜形成剤として含有することを特徴とするパック化粧品を提供するものである。

【0006】 本発明のパック化粧品の皮膜形成剤として用いられるブロック共重合体は、末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下にイオン性基を有する重合性不飽和単量体をラジカル重合することによって得られる。

【0007】 本発明に用いられる末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体は、チオール酸の存在下にビニルエステル類モノマーを主体とするビニルモノマーを重合して得たポリビニルエステル系重合体を常法により酸化することにより得られる。ここで用いられるチオール酸としては、例えばチオール酢酸、チオールプロピオン酸、チオール酪酸、チオール吉草酸等の-COSH基を有する有機チオール酸が挙げられ、特にチオール酢酸が好ましい。またビニルエステル類モノマーとしては、ラジカル重合可能なビニルエステルであれば使用でき、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が挙げられるが、中でも酢酸ビニルが最も重合性が良く好ましい。またこれらビニルエステルと共重合可能なモノマーを共存させ共重合することもできる。これらモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、アクリル酸、メタクリル酸又はこれらの塩あるいはこれらのアルキルエステル、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロライド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチ

(3)

特開平8-245340

3

レン等が用いられる。

【0008】チオール酸の存在下でビニルエステル類モノマーを主体とするビニルモノマーの重合は、ラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合法、溶液重合法、パール重合法、乳化重合法などいずれの方法でも行うことができ、ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化カーボネート等の公知のラジカル重合開始剤が使用できる。重合温度は使用する開始剤の種類により適当な温度を採用することができるが、通常30~90℃の範囲である。所定時間重合した後、未重合のビニルエステル類を除去することにより末端にチオール酸エステル基を有するポリビニルエステル系重合体が得られる。

【0009】このようにして得られたポリビニルエステル系重合体は常法により酸化されるが、通常共重合体をメタノール等のアルコール溶液とし、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性触媒を用いて酸化する。このような酸化反応により末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体が得られる。

【0010】また、末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体として、クラレ(株)等から市販されている市販品を用いることもできる。本発明で用いられる末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の重合度は200以上3500以下が好ましく、500以上2000以下が更に好ましい。また酸化度は、他の変性基の種類によっても異なり、一義的には決められないが、通常ポリビニルアルコール成分が50モル%以上で、水溶性の点から70モル%以上が好ましい。

【0011】本発明の皮膜形成剤として用いられるブロック共重合体は、末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下に、イオン性基を有する重合性不飽和単量体をラジカル重合することによって得られるが、ここで用いられるイオン性基を有する重合性不飽和単量体としては、カルボキシル基、スルホン基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、アミノ基及び第4アンモニウム塩基から選ばれる1種又は2種以上の基を有する重合性不飽和単量体が好ましく用いられる。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等の不飽和カルボン酸又はそれらの無水物又は塩；スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等の不飽和スルホン酸又はそれらの塩；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステルおよびそれらの塩；ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロキシエチルホスフェート、ジブ

4

チル-2-アクリロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロキシエチルホスフェート等の不飽和リン酸エステル；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等のアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸アミド類；ジメチルアミノステレン、ジメチルアミノメチルステレン等のジアルキルアミノ基を有するステレン類；4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；又はこれらアミノ基を有する化合物をハロゲン化アルキル、ハロゲン化ベンジル、アルキルもしくはアリールスルホン酸又はリン酸ジアルキル等の公知の四級化剤を用いて四級化したもの；N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-カルボキシメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-カルボキシメチル-N-アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-アクリロイルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-カルボキシメチル)-N-メタクリロイルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-カルボキシメチル)-N-アクリロイルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。これらのイオン性基を有する重合性不飽和単量体の中では、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等の第4アンモニウム塩基を有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸アミド類、スチレンスルホン酸ナトリウム等の不飽和スルホン酸又はそれらの塩が特に好ましい。

【0012】本発明において、末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下にイオン性基を有する重合性不飽和単量体をラジカル重合させてブロック共重合体を得る方法としては、通常公知の方法、例えばバルク重合、溶液重合、パール重合、及び乳化重合などが採用されうるが、末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を溶解しうる溶剤、例えば水やジメチルスルホキシドを主体とする溶剤中で重合を行うのが好ましい。また重合プロセスとしては回分法、半回分法、連続法のいずれでも良い。本発明のブロック共重合体を得るためのラジカル重合は、通常

(4)

特開平8-245340

5

チロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジイソプロピル過酸化カーボネート、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等を用いて行うことができるが、ポリビニルアルコール系重合体の末端のメルカプト基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の酸化剤によるレッドックス開始系も可能である。この中でも特に、効率良く目的とするブロック共重合体を得るためには、メルカプト基と酸化剤によるレッドックス開始系が好ましい。

【0013】本発明において、末端のみにメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下にイオン性基を有する重合性不飽和単量体をラジカル重合させる際に、重合系が酸性であることが好ましい。これはメルカプト基が塩基性下においては、モノマーの二重結合へイオン的に付加、消失する速度が大きく、重合効率が著しく低下するためであり、水系の重合であれば、全ての重合操作をpH4以下で実施するのが好ましい。上記のような重合反応によって得られたブロック共重合体は、反応液をそのまま目的とする用途に用いることも可能であるが、適当な溶媒を用いた再沈殿や限外濾過等の精製を行うことにより、未反応のモノマー等の低分子の不純物や、僅かに生成する重合性不飽和単量体のみからなる重合体を除去し、目的とするブロック体をより高純度で得ることが可能である。

【0014】本発明のブロック共重合体中の、ポリビニルアルコール系重合体とイオン性基を有する重合体とのブロック共重合比は、ポリビニルアルコール系重合体/イオン性基を有する重合体=5/5~9/1（重量比）の範囲が好ましい。この重量比が5/5未満であると、剥離性が悪くなり、また9/1より大きくなると角栓除去能が低下する。本発明において、皮膜形成剤として用いるブロック共重合体の重量平均分子量は、バック剤として十分な被膜物性を得るためには20,000以上、好ましくは50,000以上であり、更に好ましくは100,000以上である。

【0015】本発明のバック化粧料中のブロック共重合体の配合量は、10~60重量%が好ましい。10重量%未満の場合には、実用上必要な強度を与えるだけの皮膜の厚さを得るのが困難となり、60重量%を越える場合には、バック化粧料の粘度が高くなり、塗布性が低下する。

6

【0016】本発明のバック化粧料中には、上記皮膜形成剤以外に、従来のバック化粧料に用いられる油剤、保湿剤、水溶性高分子、ノニオン性活性剤、顔料、防腐剤、殺菌剤、色剤、香料、有機溶媒（エタノール）、聚効剤等を本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0017】本発明のバック化粧料に配合される油剤としては、例えばオリーブ油、パーム油、ヤシ油等の動植物油、流動パラフィン、スクワラン等の炭化水素油、オレイン酸、イソステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール等の高級脂肪族アルコール、イソステアリルミリスレート、セチルオクタネート等のエステル油分、シリコン油などが好ましい。本発明のバック化粧料中の油剤の配合量としては、1~30重量%が好ましい。油剤の量が1重量%よりも少なくなるとポリマー皮膜と皮膚との密着性（接着力）が低下せず、剥離時に皮膜が破断し易く、強い痛みを感じる。また30重量%より多くなると乳化安定性が悪くなり、分離が生じる。

【0018】

【発明の効果】本発明のバック化粧料は、剥離時に皮膚に痛みを感じさせることなく、均一に容易に一枚の膜として剥離でき、更に毛穴に詰まった汚れ（角栓）の除去能に優れ、更に保存安定性にも優れている。

【0019】

【実施例】次に合成例及び実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。例中の部及び%は特記しない限り重量基準である。尚、合成例及び実施例で用いたポリビニルアルコール系重合体PVA-1からPVA-4（クラレ（株）製の市販品）の重合度、鹸化度、メルカプト基含有量の分析値を表1に示す。PVA-1及び2は片末端にメルカプト基を有する末端SH-完全鹸化型PVA、PVA-3は部分鹸化型PVA、PVA-4はメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの共重合によるカチオン変性PVA（変性度=2.5mol%）である。

【0020】

【表1】

ポリビニルアルコール系重合体	重合度	鹸化度 (%)	メルカプト基含有量 (当量/g)
PVA-1	1500	98.2	$1.51 \times 10^{-3}$
PVA-2	500	98.0	$4.46 \times 10^{-4}$
PVA-3	1700	87.0	0
PVA-4	1700	98.0	0

【0021】合成例1

還流冷却器、温度計、攪拌翼、窒素吹き込み口を備えた

ガラス製重合容器に10%のポリビニルアルコール（PVA-1）水溶液（100部）を仕込み、30分間窒素置換を行

(5)

特開平 8-245340

7

った。0.5N硫酸でpHを2に調整した後、300rpmで攪拌しながらメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(80部)、過硫酸アンモニウム(1部)を加え、50℃に昇温し、8時間重合を行った。重合終了後、反応液をメタノール(2000部)に徐々に滴下して得られた沈澱物を、更にメタノール(2000部)で2回洗浄し、60℃で減圧乾燥してメタノールを除去することによりブロック共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は110,000であった。

## 【0022】合成例2

還流冷却器、温度計、攪拌翼、窒素吹き込み口を備えたガラス製重合容器に10%のポリビニルアルコール(PVA-1)水溶液(100部)を仕込み、30分間窒素置換を行った。0.5N硫酸でpHを2に調整した後、300rpmで攪拌しながらメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(50部)、過硫酸アンモニウム(1部)を加え、50℃に昇温し、8時間重合を行った。重合終了後、反応液をメタノール(2000部)に徐々に滴下して得られた沈澱物を、更にメタノール(2000部)で2回洗浄し、60℃で減圧乾燥してメタノールを除去することによりブロック共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は96,000であった。

## 【0023】合成例3

還流冷却器、温度計、攪拌翼、窒素吹き込み口を備えたガラス製重合容器に10%のポリビニルアルコール(PVA-1)水溶液(100部)を仕込み、30分間窒素置換を行った。0.5N硫酸でpHを2に調整した後、300rpmで攪拌しながらメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(20部)、過硫酸アンモニウム(1部)を加え、50℃に昇温し、8時間重合を行った。重合終了後、反応液をメタノール(2000部)に徐々に滴下して得られた沈澱物を、更にメタノール(2000部)で2回洗浄し、60℃で減圧乾燥してメタノールを除去することによりブロック共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は78,000であった。

## 【0024】合成例4

還流冷却器、温度計、攪拌翼、窒素吹き込み口を備えたガラス製重合容器に10%のポリビニルアルコール(PVA-2)水溶液(100部)を仕込み、30分間窒素置換を行った。0.5N硫酸でpHを2に調整した後、300rpmで攪拌しながらメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(80部)、過硫酸アンモニウム(1部)を加え、50℃に昇温し、8時間重合を行った。重合終了後、反応液をメタノール(2000部)に徐々に滴下して得られた沈澱物を、更にメタノール(2000部)で2回洗浄し、60℃で減圧乾燥してメタノールを除去すること

8

によりブロック共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は38,000であった。

## 【0025】合成例5

還流冷却器、温度計、攪拌翼、窒素吹き込み口を備えたガラス製重合容器に10%のポリビニルアルコール(PVA-1)水溶液(100部)を仕込み、30分間窒素置換を行った。0.5N硫酸でpHを2に調整した後、300rpmで攪拌しながらステレンスルホン酸ナトリウム(80部)、過硫酸アンモニウム(1部)を加え、50℃に昇温し、8時間重合を行った。重合終了後、反応液をメタノール(2000部)に徐々に滴下して得られた沈澱物を、更に20%の水を含むメタノール(2000部)で2回洗浄し、60℃で減圧乾燥してメタノールを除去することによりブロック共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は112,000であった。

## 【0026】合成例6

還流冷却器、温度計、攪拌翼、窒素吹き込み口を備えたガラス製重合容器に10%のポリビニルアルコール(PVA-1)水溶液(100部)を仕込み、30分間窒素置換を行った。0.5N硫酸でpHを2に調整した後、300rpmで攪拌しながらメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド(80部)、過硫酸アンモニウム(1部)を加え、50℃に昇温し、8時間重合を行った。重合終了後、反応液をメタノール(2000部)に徐々に滴下して得られた沈澱物を、更にメタノール(2000部)で2回洗浄し、60℃で減圧乾燥してメタノールを除去することによりブロック共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は108,000であった。

## 【0027】比較合成例

還流冷却器、温度計、攪拌翼、窒素吹き込み口を備えたガラス製重合容器にイオン交換水(100部)、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(40部)を仕込み、30分間窒素置換を行った。200rpmで攪拌しながら、2,2-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド(V-50)(0.2部)を加え、70℃に昇温し、8時間重合を行った。重合終了後、反応液をイソプロパノール(1000部)に徐々に滴下して得られた沈澱物を、更にイソプロパノール(1000部)で2回洗浄し、60℃で減圧乾燥してイソプロパノールを除去することにより重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は153,000であった。

【0028】合成例1~6及び比較合成例で得られた重合体のイオン性モノマー種、PVA種及びPVA含有率を表2にまとめて示した。

## 【0029】

【表2】

(6)

特開平 8-245340

合成例 No	イオン性モノマー種	PVA種	PVA 含有率 (%)
1	メタクリロイルオキシエチル トリメチルアンモニウムクロライド	PVA-1	59.8
2	"	"	68.6
3	"	"	85.0
4	"	PVA-2	57.4
5	ステレンスルホン酸ナトリウム	PVA-1	58.8
6	メタクリルアミドプロピル トリメチルアンモニウムクロライド	"	61.0
比較 合成例	メタクリロイルオキシエチル トリメチルアンモニウムクロライド	—	0

## 【0030】実施例1～6及び比較例1～4

表3に示す組成を有するピールオフタイプのバック剤を、下記に示す製法により調製し、その性能（保存安定性、剥離性（膜強度）、剥離時の痛み、角栓除去能）を下記方法で評価した。結果を表4に示す。

＜製法＞成分(2)～(12)を攪拌しながら80℃に加熱し、  
20 予め80℃に加熱した成分(13)を徐々に添加する。その溶液に成分(1)を徐々に加え、完全に溶解させ、室温まで冷却してバック剤を得た。

## 【0031】＜評価方法＞

## ・保存安定性

40℃で6カ月保存後の状態を下記の基準で評価した。

- ◎：分離や濁りが起きない
- ：濁りが若干認められる
- △：かなり濁りが認められる
- ×：完全に分離した

## ・剥離性・剥離時の痛み・角栓除去能

5名の専門パネラーにバック剤を前腕屈側部に塗布してもらい、剥離性、剥離時の痛み及び毛穴の汚れ（角栓）

の取れやすさについて下記の基準で評価した。

剥離性

- ◎：きれいに剥がせる
- ：かなり満足できるレベルで剥がせる
- △：あまりきれいに剥がせない又は剥がすには長時間必

## 要

- ×：きれいに剥がせない

剥離時の痛み

- ◎：痛くない
- ：ほとんど痛くない
- △：やや痛い
- ×：かなり痛い

角栓除去能

- ◎：角栓が良く取れる
- ：角栓がかなり満足できるレベルで取れる
- △：角栓が少しは取れるが十分ではない
- ×：角栓がほとんど取れない

30

## 【0032】

## 【表3】



(7)

特開平8-245340

11

12

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
(1) 被 膜 形 成 剤 (基材ポリマー)	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	PVA-4	PVA-3 + 比較 合成例	PVA-3	比較 合成例
	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	8.014.0	12.0	12.0
(2) ポリオキシエチレン(30)メチ ルグルコシド	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(3) モノステアリン酸ポリオキシ エチレン(20)ソルビタン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(4) カルボキシメチルセルロース	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(5) モノステアリン酸ソルビタン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(6) ポリエーテル磁性シリコーン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(7) グリセリン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(8) 流動パラフィン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(9) スクワラン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(10) カルボキシメチルキチン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(11) 0.5%エタノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(12) メチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(13) 精 製 水	78.8	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9	78.9

【0033】

40 【附4】

(8)

特開平 8-245340

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
								(分離)		
剥離性 (膜強度)	◎	◎	◎	○	◎	○	×	—	◎	△
剥離時の痛み	○	○	○	○	○	○	○	—	○	△
角栓除去能	◎	○	○	◎	○	◎	△	—	×	◎